

На правах рукописи

Мищенко Артем Александрович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИОННОГО УДЕРЖИВАНИЯ ЛЕТУЧИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПОЧВАМИ**

03.00.16 - экология

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Казань - 2004

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории почвенно-растительных систем и атмосферы Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина".

Научный руководитель:

доктор биологических наук профессор Бреус Ирина Петровна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук профессор Романов Геннадий Васильевич
кандидат химических наук Стойкова Екатерина Евгеньевна

Ведущее учреждение:

Казанский государственный технологический университет

Защита диссертации состоится 21 декабря 2004 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.081.19 при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного университета по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

Автореферат разослан " _____ " _____ 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор химических наук профессор _____ Г.А. Евтюгин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Исследование экологических функций почв в современный период – одна из важнейших задач экологии. Почвы в значительной степени подвержены загрязнению химическими продуктами. Аккумулируя экзогенные соединения, они выполняют важную функцию природного защитного барьера против проникновения техногенных загрязняющих веществ в сопредельные среды – растительность, атмосферу и грунтовые воды.

Почва – сложное биокосное тело с неоднородным составом. Попадая в нее, токсиканты вступают в разнообразные физико-химические взаимодействия, как с минеральными, так и с органическими компонентами – живыми и неживыми. Их конечный результат зависит от соотношения скоростей и термодинамических параметров процессов связывания, фильтрации, испарения, растворения и биodeградации и в итоге определяет аккумуляцию поллютантов в компонентах экосистемы. Ключевым взаимодействием в этих процессах является сорбция [Chi, Amy, 2004; Griffiths, 2004]. Тем самым она определяет биодоступность поллютантов, в том числе возможность самоочищения почвы. Понимание закономерностей и механизмов сорбции принципиально важно для прогноза судьбы поллютанта и разработки эффективных технологий защиты и реабилитации загрязненных почв. Однако до сих пор роль почвенных компонентов в сорбции органических загрязняющих веществ (ОЗВ) окончательно не выяснена.

Летучие ОЗВ – наиболее распространенные и подвижные поллютанты почв и грунтов [Minnich, Schumacher, 1993]. Они поступают в почвы как в результате проливов при добыче и переработке нефти и нефтепродуктов, авариях и утечках на предприятиях химической и нефтехимической промышленности (20-30 млн т/год), так и из атмосферы (50-90 млн т/год) – при сжигании нефтепродуктов. Летучие ОЗВ обладают острой токсичностью, часто мутагенны и канцерогенны. Поступая в почву, они представляют собой потенциальный источник вторичного загрязнения – атмосферы (вследствие испарения с поверхности почвы), грунтовых вод (вследствие миграции по почвенному профилю) и растений.

Однако вследствие экспериментальных трудностей сорбционное удерживание летучих ОЗВ почвами сравнительно мало изучено. Такую возможность дает метод парофазной сорбции, позволяющий оценивать сорбцию не только водорастворимых, но и гидрофобных органических соединений, а также определять сорбционную емкость и буферные свойства почв в условиях различной влажности и температуры.

Цель работы – характеристика почвы как природного защитного барьера в отношении летучих органических загрязняющих веществ на основе выявления и количественного описания основных факторов, определяющих сорбционное удерживание ОЗВ почвами.

Для достижения цели были решены следующие **конкретные задачи**:

1. Определение величин и параметров сорбционного удерживания ОЗВ на типичных почвах средней полосы России.
2. Сравнение сорбционной емкости минеральных и органических (гумусовых веществ, микробной и растительной биомассы) почвенных компонентов и количественная оценка их вклада в сорбционное удерживание ОЗВ почвами.
4. Установление закономерностей парофазной сорбции ОЗВ почвами под действием внешних факторов (влажности и температуры).
5. Оценка соотношения процессов сорбции и биodeградации ОЗВ в условиях разной влажности почвы и влияния сорбции на биодоступность ОЗВ.
6. Выявление физико-химических характеристик ОЗВ, определяющих степень их сорбционного удерживания почвами.
7. Создание автоматизированной базы сорбционных данных и проведение на ее основе множественного регрессионного анализа с целью прогнозирования величин сорбционного удерживания ОЗВ в зависимости от состава почв, природы ОЗВ и условий внешней среды.

Научная новизна и теоретическая значимость.

Впервые дана количественная оценка сорбционного удерживания 27 летучих ОЗВ разной химической природы почвами, типичными для средней полосы России, в условиях различной влажности. Проведена сравнительная оценка сорбционной емкости отдельных почвенных компонентов – природных минералов, гуминовых кислот, микробной и растительной биомассы. Количественно оценено влияние влажности среды на соотношение процессов сорбции и биodeградации ОЗВ. Показано, что выше пороговых значений влажности сорбция ОЗВ почвой практически не влияет на их биодоступность.

Выявлена возможность использования фрактального метода для оценки природы сорбционного связывания ОЗВ с почвенным органическим веществом (ПОВ). Установлено превышение фрактальной размерности поверхности почв предельной величины для пористых сорбентов, поверхность которых обладает трехмерными свойствами. Таким образом, получено экспериментальное подтверждение эффекта распределения ("растворения") ОЗВ в фазе ПОВ. Показано, что величина удельной поверхности почв с высоким содержанием гумуса, определяемая из данных по сорбции углеводов, может быть завышенной. Установлено, что определяющую роль в сорбционном удерживании ОЗВ, неспецифически взаимодействующих с почвой, играет не полярность, а объем молекул ОЗВ.

Выявлены новые, ранее неизвестные эффекты в парофазной сорбции ОЗВ. На природных и модельных объектах экспериментально доказана двойственная роль ПОВ в сорбционном удерживании летучих ОЗВ: выявлены и количественно описаны эффекты блокирования гумусом сорбции ОЗВ

и их абсорбции (распределения в фазе ПОВ) гумусовыми веществами, микробной и растительной биомассой. На основе установленных экспериментально эффектов для 35 образцов российских и зарубежных почв методом линейной множественной регрессии получены единые зависимости величин парофазной сорбции алкилбензолов от состава и влажности почвы.

Практическая значимость и реализация результатов исследований.

Результаты работы позволяют оценивать защитные свойства типичных российских почв в отношении сорбционного удерживания летучих ОЗВ в условиях разной влажности. Для каждой из изученных почв определено пороговое значение влажности, выше которого степень удерживания ОЗВ незначительна.

Создана автоматизированная база данных по парофазной сорбции ОЗВ на российских и зарубежных почвах. Разработаны оптимизационные алгоритмы поиска величин сорбции ОЗВ на почвах при разных уровнях загрязнения и параметров изотерм сорбции.

Полученные корреляции позволяют достаточно надежно определять величины сорбции алкилбензолов (одного из наиболее опасных классов ОЗВ), содержащихся в почвах в разных концентрациях, для любой почвы на основе только двух самых доступных почвенных характеристик: механического состава почвы и общего содержания органического углерода.

Результаты могут быть использованы для расчета возможного распространения летучих ОЗВ в почвах, а также поиска эффективных методов их удаления и изоляции. Найденные количественные соотношения позволяют учесть эффект сорбционного удерживания в математических моделях диффузии ОЗВ в почвах и грунтах и используются для экспериментального обеспечения этих моделей.

Связь темы диссертации с плановыми исследованиями. Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории почвенно-растительных систем и атмосферы в соответствии с планом госбюджетной темы НИР КГУ (№ 01200215629) "Развитие теории и прикладных аспектов взаимодействия экзогенных веществ с компонентами природной среды" и в рамках НТП Минобразования РФ "Экология и рациональное природопользование" № 01.01.46 и грантов: РФФИ 03-04-48784; РФФИ 02-04-06330мас и 03-04-06468мас; Конкурсного центра по фундаментальным исследованиям в области естественных наук Е02-12.4-274, поддержки НИР аспирантов вузов Минобразования РФ А03–2.12-121 и международного гранта МНТЦ #2419.

Декларация личного участия автора. Автор провел анализ литературных данных и лично получил большинство экспериментальных данных по сорбции ОЗВ. Предложил фрактальный подход к изучению природы сорбционного взаимодействия ОЗВ с почвами. Активно участвовал в анализе результатов и написании статей.

Апробация. Результаты исследований, изложенные в диссертации, были представлены и докладывались: в 2004 г. - на международном конгрессе

"EUROSOIL-2004" (Германия, г. Фрейбург); международных конференциях "Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds" (США, Калифорния) и "Современные проблемы загрязнения почв" (г. Москва), 18-й международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии (г. Москва) и др.; в **2003** г. - на 6-й международной конференции "Internat. Symp. & Exhibition on environmental contamination in Central & Eastern Europe and Commonwealth of Independent States" (г. Прага), международных конференциях "Гуминовые вещества в биосфере" (г. Москва) и "Современные методы эколого-геохимической оценки состояния и изменений окружающей среды" (г. Новороссийск); всероссийской конференции "Фундаментальные физические исследования в почвоведении и мелиорации" (г. Москва), 7-й Пущинской школе-конференции "Биология – наука 21-го века" (г. Пущино) и др.; в **2002** и **2001** гг. - на 9-й международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2002" (г. Москва), всероссийской конференции "Устойчивость почв к естественным и антропогенным воздействиям" (г. Москва), 5-й и 6-й Пущинской школе-конференции "Биология – наука 21-го века" (г. Пущино) и др.; а также ежегодно - на итоговых научных конференциях КГУ.

Работы А.А. Мищенко отмечены Дипломами 1 степени за лучшие доклады на 5-й Пущинской конференции молодых ученых (2001 г.) и Всероссийской научной молодежной конференции "Человек и почва в XXI веке" (Санкт-Петербург, 2004 г.), а его пленарный доклад "Сорбция углеводов на почвах" признан лучшим на IX Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам (Москва, МГУ, 2002 г.).

Положения, выносимые на защиту.

1. Емкости сорбционного удерживания летучих ОЗВ типичными почвами средней полосы России в зависимости от их механического состава и содержания почвенного органического вещества.
2. Эффект влажности в сорбционном удерживании ОЗВ почвами. Пороговые значения содержания почвенной влаги, определяющие ее влияние на соотношение процессов сорбции и биodeградации ОЗВ.
3. Вклады минеральной и органической составляющих почвы в сорбцию ОЗВ почвами.
4. Двойственная роль органического вещества почвы в сорбционном удерживании ОЗВ; эффект блокирования сорбции.
5. Фрактальный метод оценки природы сорбционного взаимодействия ОЗВ с ПОВ.
6. Роль химической природы ОЗВ в связывании их почвами.
7. Линейные корреляции величин сорбции моноароматических углеводов от состава и влажности почвы и неспецифически взаимодействующих ОЗВ - от мольной рефракции.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 26 научных работ, из них 4 статьи в центральных журналах, 7 в сборниках и материалах конференций, 15 тезисов докладов конференций, симпозиумов и съездов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения; обзора литературы (глава 1); описания объектов и методов исследований (глава 2); обсуждения полученных данных (глава 3); выводов и списка литературы (180 источников, из них 133 иностранных). Работа изложена на 162 страницах машинописного текста (включая 16 таблиц и 43 рисунка) и содержит приложение (76 рисунков с экспериментальными изотермами сорбции).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Охарактеризована почва (биологически активная структурная пористая среда) как объект экологической химии; ее отдельные компоненты: почвенные минералы и органическое вещество (совокупность живой биомассы, органических остатков растений, животных, микроорганизмов, продуктов их метаболизма и специфических гумусовых веществ) - и их взаимодействия. Дана общая характеристика органических соединений, загрязняющих почву и сопредельные среды; описаны основные закономерности их сорбции почвами, а также теоретические и экспериментальные подходы к ее изучению.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объекты исследований. Изучены 27 органических поллютантов различных классов: жидкие углеводороды - алифатические, алициклические и ароматические (н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан, н-нонан, н-декан, циклогексан, декалин, о-, м-, п-ксилолы, бензол, толуол); их хлорпроизводные (хлорбензол, дихлорметан, трихлорэтилен); алифатические спирты (метанол, этанол, изо-пропанол, изо-бутанол, трет-бутанол); а также соединения разных классов, способные к специфическим взаимодействиям - амины; ацетонитрил, диоксан и ацетон. Перед использованием сорбаты очищали и осушали по стандартной методике, чистоту контролировали хроматографически.

В работе исследованы шесть почв, типичных для средней полосы России, с различным механическим составом и содержанием органического вещества: выщелоченный чернозем, две серые лесные, две темно-серые лесные и дерново-подзолистую. Изучали также сорбцию ОЗВ на отдельных слоях (до 150 см по глубине) двух темно-серых лесных почв (предоставленных кафедрой физики и мелиорации почв МГУ и кафедрой почвоведения КГУ); на природных минералах: бентонитовой глине, известняке и цеолитсодержащей породе (ЦСП), а также органических сорбентах: выделенных из почв гуминовых кислот, биомассе корней и листьев кукурузы *Zea mays L.* и микробной биомассе: культуре гетеротрофных микроорганизмов, выделенных из выщелоченного чернозема, и модельных монокультурах (*Escherichia coli* и

Saccharomyces cerevisiae). В исследованиях использовали также данные зарубежных авторов по парофазной сорбции моноароматических углеводов на 13 почвах.

Методы исследований. *Отбор и подготовка образцов.* Все сорбенты предварительно высушивали (почвы, глину - при 105°C, гуминовые кислоты и растительный материал - образцы корней и листьев кукурузы - при 25°C в вакууме над P₂O₅, ЦСП и известняк - при 300°C); микроорганизмы использовали лиофильно высушенные и естественной влажности. Влажность сорбентов определяли термогравиметрически на микротермоанализаторе MGDТD-17S (SETARAM), погрешность – 0.002 г Н₂О/г. В почвах определяли содержание органического углерода (С_{орг}) по Тюрину и механический состав по Качинскому с подготовкой образца пирофосфатным методом [Шеин и др., 2000]. Для сопоставления с литературными данными механический состав почв пересчитывали на фракции глины (<0.002 мм), ила (0.05-0.002 мм) и песка (1-0.05 мм) по трехчленной классификации ISSS [Шеин, 2001]. Перед проведением опытов образцы минеральных сорбентов просеивали (<1 мм). Препаративное выделение гуминовых кислот из верхних горизонтов выщелоченного чернозема и темно-серой лесной почвы проводили методом щелочной экстракции [Weber J., 2003]. Глино-гуминовые комплексы получали в соответствии с [Garbarini, Lion, 1985; Laird, 2001]. Образцы микробной биомассы получали методом посева на агаризованные и жидкие питательные среды, кроме *Saccharomyces cerevisiae* (коммерческий препарат).

Величины сорбции ОЗВ измеряли *статическим методом газохроматографического анализа равновесного пара*. Почву помещали в емкость, микрошприцем дозировали жидкий загрязнитель в небольшую ампулу; увлажнение проводили тоже из паровой фазы. Далее емкость герметизировали, термостатировали при заданной температуре до достижения равновесия, с помощью автоматизированной системы отбирали образец загрязнителя из паровой фазы и проводили ее анализ на газожидкостном хроматографе "Chrom 5" с капиллярной хроматографической колонкой и пламенно-ионизационным детектором. Относительное парциальное давление (активность) вещества в паровой фазе P/P_0 определяли по отношению площадей хроматографических пиков ОЗВ в паровой фазе в емкостях с сорбентом и без него. Точность определения P/P_0 : 5% (для высоких, >0.5) и 10% (низких, <0.1) активностей ОЗВ. Исходя из P/P_0 и объема емкости, рассчитывали величину равновесной сорбции - количество сорбированного ОЗВ, V_s . Для оценки соотношения процессов сорбции и биodeградации ОЗВ при разной влажности почвы и определения времени достижения равновесия системой сорбент-ОЗВ изучали *кинетику биodeградации* п-ксилола и *кинетику сорбции* н-нонана и п-ксилола при разных концентрациях методом газохроматографического анализа равновесного пара. *Статистическую обработку* результатов проводили с использованием встроенных средств MS Excel (среднее значение и стандартное отклонение); средняя ошибка определения - 5%.

Полученные данные представляли в виде изотерм сорбции, по которым для каждой пары ОЗВ-сорбент рассчитывали емкости сорбции $V_s^{\text{пред}}$, объемы монослоя V_m по БЭТ, а из них – величины удельной поверхности сорбентов $S_{уд}$.

Аппроксимацию изотерм сорбции осуществляли с помощью модели Хинца (пятипараметрической модификация уравнения БЭТ). Предварительно сравнивали применимость известных аппроксимационных моделей (Лэнгмюра, Фрейндлиха, БЭТ, Арановича-Донохью и др.). Для осуществления автоматизированной обработки большого объема экспериментальных данных и поиска наилучшей модели создана специальная база сорбционных данных в формате Dbase с соответствующим программным обеспечением. Алгоритм аппроксимации для описания экспериментальных изотерм и сопутствующее программное обеспечение было реализовано в среде Delphi (автор программы – К.А. Поташев).

Для определения *фрактальных размерностей поверхности почв* на основе сорбционных данных применяли фрактальный метод Пфейфера – Авнира [Avnir et al., 1984]. Для конкретной почвы определяли зависимость между объемами сорбированного на поверхности монослоя гомологического ряда алифатических спиртов и их молярными объемами. Из угла наклона зависимости рассчитывали фрактальную размерность почвы D .

Для анализа связи между величинами сорбции ОЗВ на почвах и их составом использовали *метод множественной линейной регрессии* [Pearson, 1908; Gawlik et al., 2000]. Регрессионный анализ проводили с помощью пакета SPSS 8.0. Точность и достоверность регрессий оценивали с использованием статистических параметров: коэффициента детерминации R^2 и стандартной ошибки регрессии S_Y .

1. СОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ НА ПОЧВАХ И ПОЧВЕННЫХ КОМПОНЕНТАХ

Кинетика биodeградации и сорбции поллютантов в почвах и влияние влажности на соотношение этих процессов.

В связи с тем, что в условиях сорбционного эксперимента снижение концентрации поллютанта в почве могло происходить также при участии почвенной микрофлоры, нами была изучена кинетика биodeградации ОЗВ методом газохроматографического анализа равновесного пара. В условиях разной влажности сравнивали содержание поллютанта (п-ксилол) в паровой фазе над увлажненной почвой (выщелоченный чернозем) в опыте с контрольной почвой, в которую был добавлен раствор биоцида (азид натрия) в концентрациях, обычно используемых при изучении сорбции ОЗВ [Carmo et al., 2000] - 10 и 20 мМ. Литературные данные свидетельствуют об отсутствии биodeградации алкилбензолов в почве при содержании влаги 5% и ниже [Scow et al., 1997, Salanitro, 2001]; с другой стороны, как показали наши сорбционные эксперименты, высокие величины их сорбции наблюдались до

достижения этой влажности. В связи с этим кинетику биodeградации п-ксилола изучали при более высоких влажностях.

Процесс биodeградации описывался уравнением кинетики первого порядка: $\ln([A]_0/[A]) = k_1 t$, где k_1 - константа скорости, а $[A]_0$ и $[A]$ - концентрации ОЗВ в моменты времени $t=0$ и t , соответственно. Значения констант скоростей составили 0.006 и 0.018 сутки⁻¹ при влажностях 10% и 20% соответственно. Из этих данных по уравнению $t_{1/2} = 0.693/k_1$ были рассчитаны времена полураспада п-ксилола в почве; для влажностей 10 и 20% они составили соответственно 120 и 40 дней.

Далее для определения времени достижения равновесия в системе сорбент-сорбат была изучена кинетика сорбции п-ксилола и н-нонана на почвах, контрастных по содержанию ПОВ и глинистой фракции: дерново-подзолистой и выщелоченном черноземе - при разных начальных концентрациях ОЗВ (1-20 мкл/г) в условиях разной влажности почвы (0-20%). В результате были рассчитаны константы скорости сорбции на выщелоченном черноземе - 2.80, 0.16 и 0.10 сутки⁻¹ для влажностей 0, 10 и 20%, соответственно. При этом время достижения равновесия даже для менее летучего н-нонана при максимальной влажности не превышало 7 дней. Таким образом, были рассчитаны условия для корректного проведения сорбционных экспериментов, контролируя длительность достижения сорбционного равновесия в системе почва – ОЗВ в зависимости от содержания влаги.

Аппроксимация экспериментальных изотерм сорбции.

Изотермы сорбции всех изученных ОЗВ на абсолютно-сухих почвах и их компонентах, включая микроорганизмы и растительную биомассу, имели нелинейный S-образный вид, что обычно указывает на многослойную сорбцию, а в случае пористых сорбентов – и на конденсацию в почвенных капиллярах. Из-за сложности состава и сорбционной неоднородности почвы они плохо описывались простыми аппроксимационными уравнениями – Генри, Фрейндлиха, Лэнгмюра, и даже Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

Среди многих других модель БЭТ считается лучшей для определения удельной поверхности пористых тел [Грег, Синг, 1984]. Уравнение основано на модели полимолекулярной сорбции, согласно которой на сорбционных центрах после завершения формирования монослоя начинают формироваться полимолекулярные слои. Однако, оно корректно только для начального участка изотермы на почвах (обычно его используют в интервале $0.05 < P/P_0 < 0.4$). Из известных моделей наилучшую аппроксимацию изотерм сорбции ОЗВ на почвах давало уравнение Хинца - пятипараметрическая модификация уравнения БЭТ:

$$s = \frac{k_1 \cdot c^{\alpha_1}}{1 + k_2 \cdot c^{\alpha_1}} \cdot \frac{1}{(1 - k_3 \cdot c)^{\alpha_2}}$$

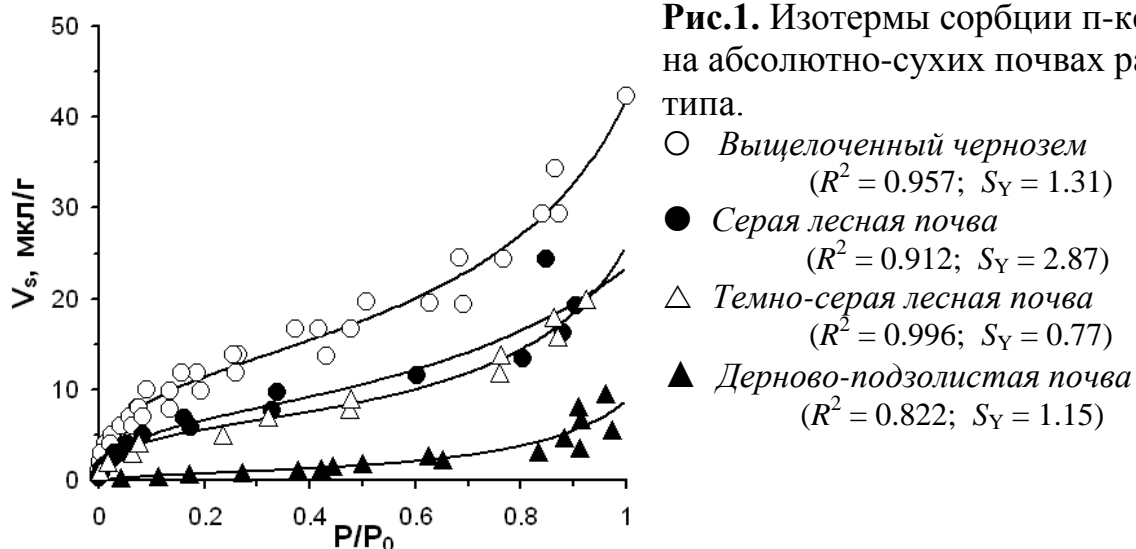
где s – количество вещества, сорбируемое единицей массы сорбента, c – равновесная концентрация сорбата в свободном состоянии (его термодинамическая активность); $k_1, k_2, k_3, \alpha_1, \alpha_2$ - аппроксимационные параметры.

Рассчитанные по нему изотермы хорошо описывали экспериментальные данные. Это позволяло сопоставлять значения V_s на различных почвах при любых активностях ОЗВ (ниже на графиках в качестве примера приводятся V_s при $P/P_0 = 0.4$), а также определять предельные емкости сорбции ОЗВ (V_s при $P/P_0 = 1.0$).

Сорбция ОЗВ на почвах разного типа.

Во многом потому, что почва представляет собой сложную по химическому и минералогическому составу систему (в ее состав входят первичные и вторичные минералы, специфические – гумусные - и неспецифические органические вещества, образующие органоминеральные соединения), до сих пор в литературе нет окончательного мнения о роли ее компонентов в сорбции ОЗВ и о механизме этих процессов [Зубкова, Карпачевский, 2001]. Нами были измерены изотермы сорбции ОЗВ разных классов на типичных почвах Татарстана, контрастных по механическому составу и содержанию $C_{орг}$: выщелоченном черноземе, темно-серой лесной, серой лесной и дерново-подзолистой почвах. В качестве примера на **рис.1** приведены изотермы для п-ксилола. Сорбционная активность почв уменьшалась в ряду: чернозем > темно-серая лесная \approx серая лесная > дерново-подзолистая. Эта последовательность соблюдалась для сорбции ОЗВ разных классов, **рис.2**. Но в таком же порядке в этих почвах уменьшалось содержание как минеральной, так и органической (за исключением темно-серой лесной почвы) составляющих.

Минеральную поверхность почвы в целом считают более активным сорбентом для ОЗВ, привлекая в качестве основного аргумент, что их сорбция на почвах выше из паровой фазы, чем из воды – более активного конкурента за сорбцию на минералах. Однако влага может снижать и сорбционную активность ПОВ, поэтому этот аргумент не является достаточно убедительным. Таким образом, на основе приведенных выше данных нельзя было решить, какие почвенные компоненты определяют их сорбционную активность в отношении ОЗВ.



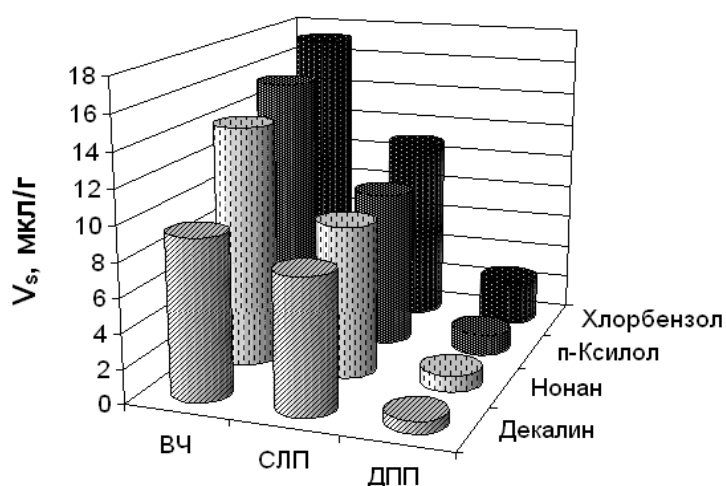


Рис.2. Величины сорбции углеводородов при активности 0.4 на почвах разного типа.

Выщелоченный чернозем (ВЧ)
Серая лесная почва (СЛП)
Дерново-подзолистая почва (ДПП)

Зависимость величин сорбции моноароматических углеводородов от состава почвы.

Для выяснения этого вопроса мы сопоставили измеренные нами, а также имеющиеся литературные данные по сорбции ОЗВ на абсолютно-сухих почвах с содержанием в них фракции глинистых частиц и ПОВ. В литературе данных по парофазной сорбции ОЗВ сравнительно мало; большинство из них относится к группе бензола. В связи с этим в корреляции мы включили величины сорбции только части исследованных нами ОЗВ (бензол, толуол, о-, м- и п-ксилолы), а также данные иностранных авторов по сорбции бензола [Chiou, Shoup, 1985], толуола [Unger et al., 1995; Chen, Wu, 1998] и п-ксилола [Pennell et al., 1992]. Для всех почв нами была получена единая зависимость величин сорбции моноароматических углеводородов от содержания фракции < 0.002 мм ("clay" по ISSS), **рис.3а**. Наличие хорошей корреляции указывало на определяющий вклад высокодисперсных глинистых минералов почвы в общую сорбцию ОЗВ в отсутствии почвенной влаги. Наш вывод подтвердило также отсутствие корреляции между величинами сорбции алкилбензолов и содержанием $C_{орг}$ в почвах, **рис.3б**.

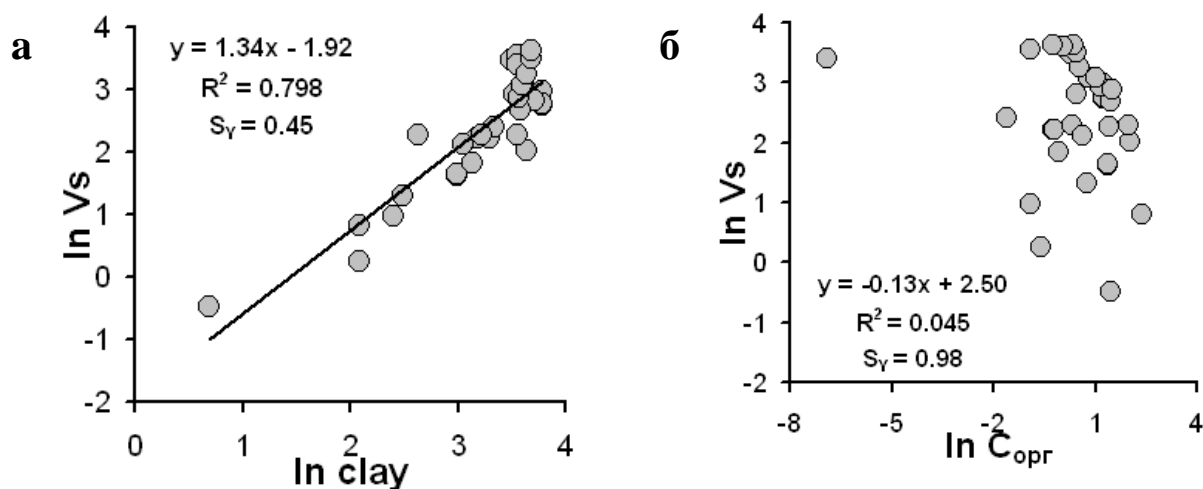


Рис.3. Зависимость величин сорбции моноароматических углеводородов на абсолютно-сухих почвах от содержания в них глинистой фракции (**а**) и органического углерода (**б**).

Однако на данном этапе нельзя было рассматривать этот вывод о большей сорбционной активности минеральной компоненты как окончательный по двум причинам: во-первых, ПОВ присутствует в почве главным образом в составе глинистой фракции и, во-вторых, в связи с небольшим содержанием гумуса в сравнении с минеральной составляющей влияние ПОВ может не проявляться. На необходимость поиска дополнительного фактора указывает и наличие отклонений значений V_s для ряда почв на зависимости **рис.3а**.

Сорбция ОЗВ на минеральных и органических компонентах почвы.

Для изучения вопроса о характере сорбционных взаимодействий ОЗВ с отдельными почвенными компонентами исследовали выделенные из почв гуминовые кислоты (ГК), биомассу растений кукурузы, три типа почвенных микроорганизмов (природных и модельных) и природные минеральные сорбенты - бентонитовая глина, ЦСП и известняк. Литературные данные по парофазной сорбции ОЗВ на растительном материале практически отсутствуют; сорбцию на микроорганизмах изучали только из водной фазы [Звягинцев, 1987; Choi et al., 2004]. По типу сорбционного взаимодействия ПОВ и минеральная часть почвы различны. Сорбция ОЗВ в ПОВ напоминает набухание полимеров в органических растворителях, а механизмы сорбции ОЗВ на почвенных минералах представляют собой совокупность процессов монослойной и полислойной адсорбции на поверхности минеральных частиц и конденсации паров в мелких порах.

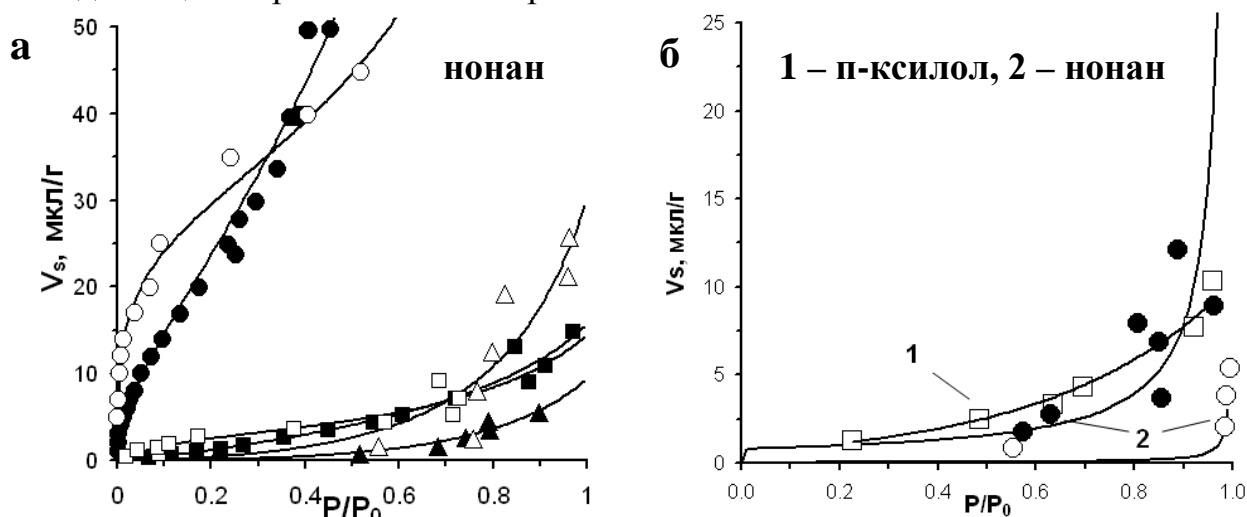


Рис.4. Изотермы сорбции углеводородов на абсолютно-сухих минеральных и органических сорбентах (а) и микробной биомассе (б).

(а) ■ *Корни Zea mays L.* ($R^2 = 0.948$; $S_Y = 0.99$) □ *Листья Zea mays L.* ($R^2 = 0.844$; $S_Y = 1.05$) ● Цеолитсодержащая порода ($R^2 = 0.971$; $S_Y = 6.82$) ○ Бентонитовая глина ($R^2 \approx 1$; $S_Y = 2.28$) ▲ Известняк ($R^2 = 0.815$; $S_Y = 0.50$) △ Гуминовые кислоты ($R^2 = 0.813$; $S_Y = 3.69$)

(б) □ *Escherichia coli* ($R^2 = 0.995$; $S_Y = 0.18$), ○ Микробиоценоз выщелоченного чернозема ($R^2 \approx 1$; $S_Y = 0.60$), ● *Saccharomyces cerevisiae* ($R^2 = 0.517$; $S_Y = 2.21$)

Сопоставление изотерм сорбции н-нонана на различных минеральных и органических сорбентах показало, что их сорбционная активность существенно (на 1-2 порядка) различается, **рис.4**. Наиболее активны минералы с развитой внешней и внутренней поверхностью - ЦСП и глина; по сравнению с ними сорбционная активность самих почв в 2-4 раза меньше. Существенно менее активны чисто органические сорбенты, при этом их сорбционная активность уменьшается в ряду: корни > листья > гуминовые кислоты \approx почвенные микроорганизмы.

Полученные нами изотермы сорбции н-нонана на листьях были близки к линейным только до $P/P_0 = 0.4-0.5$, а для корней имели близкий к линейному вид. Нелинейный (как и на почвах) вид изотерм сорбции углеводов на микробной и растительной биомассе очевидно, также связан с неоднородностью состава растительных и микробных компонентов. Она может быть вызвана присутствием в их составе, с одной стороны, аморфных липидов и восков, взаимодействующих с ОЗВ по типу "распределения", а с другой – полисахаридов, способных к образованию кристаллоподобных структур [Welke et al., 1998].

Нелинейный вид изотерм сорбции н-нонана на ГК тоже свидетельствовал об их сорбционной неоднородности, но вызванной, очевидно, не их химическим составом, а прежде всего, структурой - наличием в ГК как "мягких" деформируемых участков (для которых характерен механизм "растворения" ОЗВ в фазе ГК), так и "твердых" участков (механизм "заполнения пор") [Weber et al., 1999; DeLapp et al., 2004]. Низкие величины сорбции на ГК, вероятно, вызваны тем, что, в отличие от растительной биомассы, они не содержат липидов и восков, которым по литературным данным приписывается преимущественный вклад в сорбцию на биоорганических сорбентах.

Сравнение сорбционной активности почв и почвенных компонент в отношении ОЗВ разных классов осуществляли не только по величинам паровфазной сорбции V_s при разных активностях ОЗВ. Определяли также термодинамические параметры изотерм и из значений V_m – удельную поверхность почвенного сорбента (одну из основных характеристик его активности). Примеры приведены в **таблице 1**.

Из значений V_m для выщелоченного чернозема видно, что у всех ОЗВ формирование монослоя (на графиках оно соответствует резкому подъему начальных участков изотерм) завершалось при значениях активностей, близких к 0.2. Наибольший объем монослоя ($V_m = 38.0$ мкл/г) отмечали у диэтиламина. Для значений $V_s^{\text{пред}}$ по большей части соблюдались зависимости, обнаруженные для V_s (0.4), свидетельствуя об изменениях предельных сорбционных объемов различных сорбатов в таком же ряду.

Величины и параметры сорбции на почвах разного состава и почвенных компонентах

Почвенный сорбент	"Clay", %	$C_{орг}$, %	V_s (0.4), мкл/г	V_m (по БЭТ), мкл/г	R^2 ; S_Y	V_s пред, мкл/г	$S_{уд}$, м ² /г
<i>Углеводороды на различных сорбентах</i>							
ВЧ, слой 0-20 см*	44	3.4	15.5	10.3	0.957; 1.31	42	19.1
СЛП-1, 0-40 см*	27	0.8	9.7	6.2	0.912; 2.87	28	11.5
ДПП, 0-40 см*	8	0.5	1.3	0.8	0.822; 1.15	9	1.5
ТСЛП-1, 4-10 см*	38	7.5	7.6	4.6	0.996; 0.77	26	8.5
ТСЛП-1, 10-20 см*	36	4.4	14.5	8.8	0.910; 3.06	32	16.3
ТСЛП-1, 20-30 см*	34	3.1	18.7	10.1	0.990; 2.17	43	18.7
ТСЛП-1, 35-45 см*	37	2.2	21.6	12.8	0.955; 2.11	62	23.7
Бентонитовая глина (фр. 0.005-0.001 мм) *	>50	0	92.0	60.1	0.991; 4.52	157	111.2
Гуминовые кислоты**	0	>99	1.6	1.3	0.813; 3.69	30	2.1
Корни**	0	>99	3.0	4.6	0.948; 1.00	16	7.5
Листья**	0	>99	3.9	2.7	0.844; 1.05	14	4.4
Микроорганизмы *, †	0	>99	2.2	1.4	0.994; 0.18	21	2.6
<i>n-Нонан на выщелоченном черноземе разной влажности</i>							
ВЧ, 0%	44	3.4	14.0	8.0	0.971; 2.14	63	13.1
ВЧ, 1%	44	3.4	10.2	6.6	0.998; 0.34	50	10.8
ВЧ, 2%	44	3.4	9.6	5.6	0.979; 1.48	36	9.2
ВЧ, 5%	44	3.4	1.8	-	0.982; 0.66	-	-
ВЧ, 33%	44	3.4	0.4	≈ 0	0.998; 0.00	1	≈ 0
<i>Различные ОЗВ на выщелоченном черноземе</i>							
Сорбат	MR, см ³ /моль	μ, D	V_s (0.4), мкл/г	V_m (по БЭТ), мкл/г	R^2 ; S_Y	V_s пред, мкл/г	$S_{уд}$, м ² /г
n-Нонан	43.9	0.0	14.0	8.0	0.971; 2.14	63	13.1
p-Ксилол	36.0	0.1	15.5	10.3	0.957; 1.31	42	19.1
Метанол	8.3	1.7	32.7	18.6	≈1; 1.49	-	49.9
Хлорбензол	31.2	1.5	18.3	12.1	0.854; 7.48	57	23.9
Дихлорметан	16.4	1.1	31.3	18.5	0.989; 1.07	-	42.6
Диэтиламин	24.4	1.1	54.8	38.0	≈1; 7.27	90	74.5

* n-Ксилол, ** Нонан † *Escherichia coli*

2. РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВЫ В СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ

Итак, полученные результаты подтвердили, что в условиях низкой влажности за сорбцию ОЗВ на почве ответственна в первую очередь ее минеральная компонента, а не ПОВ. Однако роль ПОВ в этом процессе в литературе окончательно не выяснена и экспериментально не доказана.

Сорбция n-ксилола на слоях темно-серой лесной почвы.

В этой связи была изучена сорбция p-ксилола на абсолютно-сухих почвах, близких по текстуре, но с различным содержанием ПОВ - образцах, взятых из разных глубин профиля темно-серой лесной почвы Татарстана (7 слоев) и Воронежской области (8 слоев). Предполагалось оценить влияние

ПОВ, устранив влияние механического состава - определяющего сорбцию фактора.

На каждой почве величина сорбции п-ксилола достоверно падала с ростом $C_{орг}$, **рис.5**. Это однозначно указывало на то, что он взаимодействует с ПОВ слабее, чем с минеральной составляющей. Более того, из корреляции следовало, что ПОВ снижает активность глинистых минералов – вероятно, закрывая их активные сорбционные центры; причем чем больше содержание $C_{орг}$, тем больше эффект блокирования. Из-за низкого содержания $C_{орг}$ в почве по сравнению с минеральной составляющей такая зависимость не может быть объяснена, только исходя из эффекта "разбавления массы" глинистых минералов почвы сорбционно-неактивными гумусовыми веществами. Таким образом, при низкой влажности ПОВ является главным конкурентным сорбатом для ОЗВ.

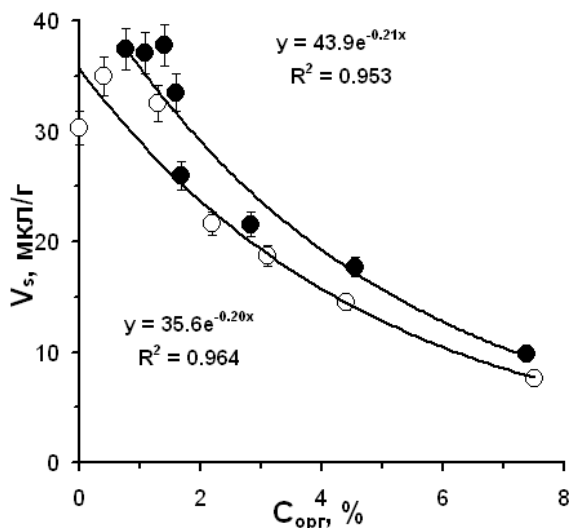


Рис.5. Эффект блокирования сорбции п-ксилола на слоях абсолютно-сухой почвы органическим веществом почвы.

○ Темно-серая лесная почва (республика Татарстан)

● Темно-серая лесная почва (Воронежская область)

Сорбция н-нонана на глино-гуминовых комплексах.

Эффект блокирования ПОВ активных минеральных центров поверхности почвы был подтвержден нами в модельных экспериментах по сорбции н-нонана на глинистом минерале бентоните; ГК, выделенных из выщелоченного чернозема, и на глино-гуминовом комплексе (при содержании в нем ГК 2% и 4%). Сопоставление изотерм сорбции свидетельствовало о значительно большей сорбции н-нонана на минералах в сравнении с ГК и ее уменьшении с ростом содержания ГК, **рис.6**. Аналогичный результат показало и изучение сорбции н-нонана на нативном глино-гуминовом комплексе, выделенном из выщелоченного чернозема.

Определение фрактальных размерностей поверхностей почв из данных по сорбции ОЗВ.

Для выяснения природы взаимодействия ОЗВ с ПОВ был использован метод оценки фрактальной размерности поверхности почв на основе сорбционных данных. Определение величин D для абсолютно-сухих почв проводили по гомологическому ряду алифатических спиртов – для них значения

V_m существенно различаются, что повышает точность определения. Значение D для выщелоченного чернозема составило 5.0, существенно превысив порог для «жестких» макропористых сорбентов ($2 \leq D \leq 3$ [Федер, 1991]). Можно предположить, что причиной этого являлось взаимодействие ОЗВ с ПОВ по типу "растворения" (распределения) в его фазе. Однако завышение D могло быть вызвано и наличием микропор.

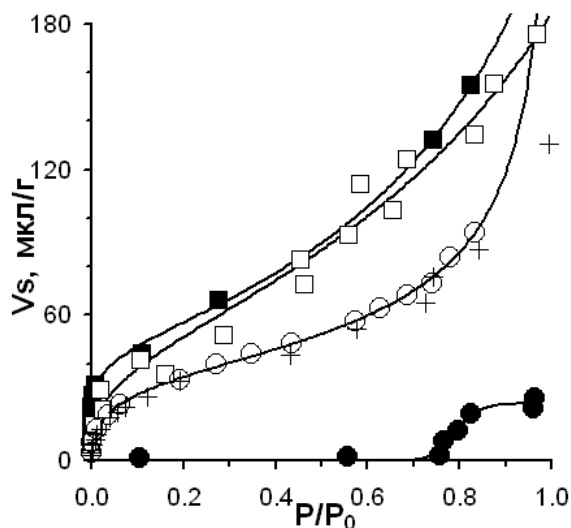


Рис.6. Изотермы сорбции н-нонана на абсолютно-сухих глин, гуминовых кислотах, выделенных из выщелоченного чернозема, и их комплексе.

- Бентонитовая глина ($R^2 \approx 1$; $S_Y = 11.17$)
- Гуминовые кислоты (ГК) ($R^2 = 0.987$; $S_Y = 7.14$)
- Глино-гуминовый комплекс (2% ГК) ($R^2 \approx 1$; $S_Y = 1.13$)
- Глино-гуминовый комплекс (4% ГК) ($R^2 = 0.813$; $S_Y = 3.69$)
- + Природный глино-гуминовый комплекс

Для выбора между этими предположениями была изучена сорбция спиртов на слоях темно-серой лесной почвы Татарстана. Для каждого из 4-х слоев значения D превысили 3.0, причем с ростом содержания ПОВ величина D пропорционально возрастала. Были определены фрактальности и почв других типов: выщелоченного чернозема ($D = 5.0$), серой лесной ($D = 3.3$) и дерново-подзолистой ($D = 2.1$). Для всех полученных значений D была найдена общая обратная корреляция от $C_{\text{орг}}$ ($R^2 = 0.949$; $S_Y = 0.51$). Эти данные однозначно указывали на механизм распределения ("растворения") ОЗВ в фазе ПОВ. Если бы превышение фрактальности определялось микропористой структурой почвы, то зависимость D от $C_{\text{орг}}$ была бы обратной.

Множественные линейные регрессии между величинами сорбции ОЗВ на абсолютно-сухих почвах и их составом.

В результате анализа совокупности полученных экспериментальных данных была установлена количественная зависимость величин сорбции ОЗВ от содержания фракции глинистых частиц почвы и количественно описан эффект блокирования ПОВ. Множественный регрессионный анализ для пяти алкилбензолов на всех исследованных почвенных образцах ($n = 35$) показал, что, кроме этих основных, третьим предиктором для величин сорбции является количество ПОВ, приходящееся на единицу фракции глины в почве. Этот предиктор отражает положительный вклад в сорбцию эффекта "распределения" ОЗВ в ПОВ. Полученные регрессии вида $\ln V_s = k_1 \ln \text{Clay} - k_2 C_{\text{орг}} + k_3 C_{\text{орг}}/\text{Clay} - k_4$ достоверно описывали сорбцию как всех алкилбен-

золов ($R^2 = 0.883$; $S_Y = 0.35$), так и толуола ($R^2 = 0.916$; $S_Y = 0.36$) и ксилолов ($R^2 = 0.915$; $S_Y = 0.24$) в отдельности.

3. ЭФФЕКТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПОЧВЕННОЙ ВЛАГИ В СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ

Влияние температуры на сорбцию ОЗВ на почвах разного типа

Были измерены изотермы сорбции п-ксилола, н-нонана и метанола на выщелоченном черноземе и слоях темно-серой лесной почвы в интервале температур 10-45°C (характерные температуры весенне-летне-осеннего периода). Величины сорбции в этом температурном интервале достоверно не отличались, и изостерические теплоты сорбции были близки к 0. Из интегральной свободной энергии и энтальпии сорбции определили энтропию образования монослоя п-ксилола. Результаты показали, что для п-ксилола основной вклад в свободную энергию образования монослоя вносит энтропийная составляющая, что подчеркивает определяющую роль стерических эффектов в сорбции органических поллютантов на почвах.

Влияние влажности на сорбцию ОЗВ на почвах разного типа

Известно, что влага является конкурентом ОЗВ за адсорбцию на минеральной поверхности почвы, поэтому в очень влажных почвах ОЗВ сорбируются только на ПОВ. Однако эти пороговые значения влажностей для конкретных почв в литературе не описаны. Изучение парофазной сорбции ОЗВ почвами в условиях разной влажности показало, что она оказывала более сильное влияние на величины и параметры сорбции, чем различия в химической природе ОЗВ или типе почвы, а также существенно влияла на соотношение процессов сорбции и биodeградации ОЗВ. Уменьшение сорбции н-нонана на черноземе отмечали уже при 1%-ной влажности почвы, а при 33%-ной (соответствующей наименьшей влагоемкости) она снижалась почти в 40 раз. Следствием конкурентной сорбции влаги было и изменение формы изотерм: от нелинейной на абсолютно сухой почве к полностью линейной при влажности 33%.

Таким образом, при очень низкой влажности преобладает парофазная сорбция ОЗВ на поверхности минеральных частиц; при промежуточных значениях влажности сорбционная активность минеральной и органической компонент постепенно выравниваются; а в водонасыщенной почве минеральные участки заняты сорбированной водой и недоступны для ОЗВ, поэтому величина сорбции снижается вследствие реализации только взаимодействия ОЗВ с ПОВ.

Далее для каждого типа почв нами были выявлены пороговые значения влажности: при их превышении величины сорбции ОЗВ оставались постоянными и близкими к их сорбции из воды, а изотермы сорбции были почти ли-

нейными. Для сорбции н-нонана пороговые значения влажности составили: на выщелоченном черноземе 12%, на серой лесной – 8%, а на дерново-подзолистой 5%, **рис.7**.

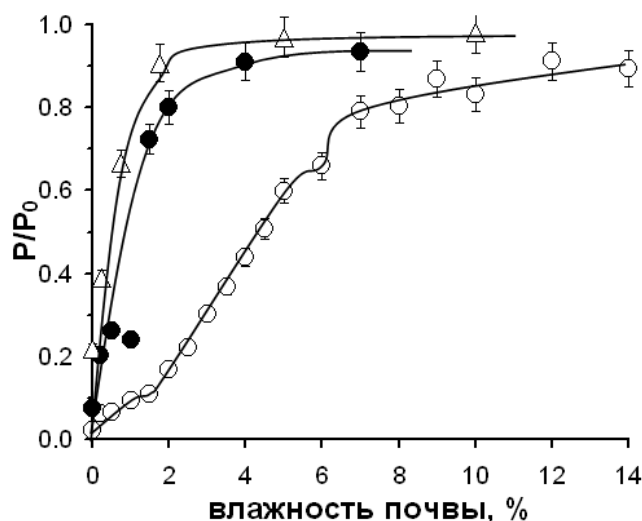


Рис.7. Влияние влажности почв на активность паров н-нонана.

△ Дерново-подзолистая почва
● Серая лесная почва
○ Выщелоченный чернозем

Эти значения характеризуют с одной стороны, порог адсорбционного удерживания поллютанта конкретной почвой, а с другой – позволяют сделать вывод о соотношении в ней процессов сорбции и биodeградации, указывая на пороговую влажность, выше которой сорбция практически не препятствует протеканию биodeградации в почве. Установлено, что влажность существенно влияет на соотношение процессов сорбции и биodeградации ОЗВ в почвах. Для п-ксилола в выщелоченном черноземе показано, что ниже уровня влажности 5% реализуется практически только процесс сорбции; при влажностях 5-10% сорбция ОЗВ значительно подавляется и одновременно начинается процесс биodeградации – вследствие увеличения биодоступности ОЗВ и активизации почвенной микрофлоры; а при влажностях 10-20% (выше пороговых значений для выщелоченного чернозема) интенсивность биodeградации значительно возрастает, тогда как сорбция при влажностях 10-15% минимальна и близка к сорбции из водной фазы.

Множественные линейные регрессии между величинами сорбции п-ксилола и составом и влажностью почвы.

Линейные множественные регрессии сорбции ОЗВ на абсолютно сухих почвах были расширены путем включения в них в качестве предиктора фактора содержания почвенной влаги. С этой целью были статистически обработаны полученные данные по сорбции п-ксилола на 5 почвенных образцах (4 слоя темно-серой лесной почвы и выщелоченный чернозем) при 3-х уровнях влажности (n=15), не превышавших пороговых значений - когда вклад биodeградации незначителен. Для каждого образца была обнаружена линейная зависимость значений V_s от содержания влаги и, кроме того – угла наклона этой зависимости от содержания ПОВ. В результате учета содержания почвенной влаги (Wet), нормированного по содержанию $C_{орг}$ и фракции глины, было получено уравнение вида: $\ln V_s = -k_2 C_{орг} + k_3 C_{орг}/Clay - k_4 Wet/Clay - k_5 Wet/C_{орг} + k_6$ - общее для сухих и увлажненных почв (из-за

близкого содержания фракции глины во всех пяти образцах первый член уравнения $k_1 \ln Clay$ оказался незначимым).

4. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ НА ИХ СОРБЦИЮ ПОЧВАМИ

Влияние электронных и пространственных характеристик ОЗВ на их сорбцию почвами.

С целью выявления свойств ОЗВ, определяющих их сорбцию на почве, были получены изотермы сорбции 27 ОЗВ разных классов на выщелоченном черноземе, и величины V_s сопоставлены с характеристиками их пространственной и электронной структуры. Полученные зависимости свидетельствовали о слабом эффекте полярности сорбатов ($R^2 = 0.423$; $S_Y = 4.89$, **рис.8б**). Напротив, наблюдали достоверную отрицательную корреляцию объемов монослоя углеводородов и спиртов от их молярного объема ($R^2 = 0.724$; $S_Y = 3.38$) и особенно – от молекулярной рефракции ($R^2 = 0.791$; $S_Y = 2.95$, **рис.8а**).

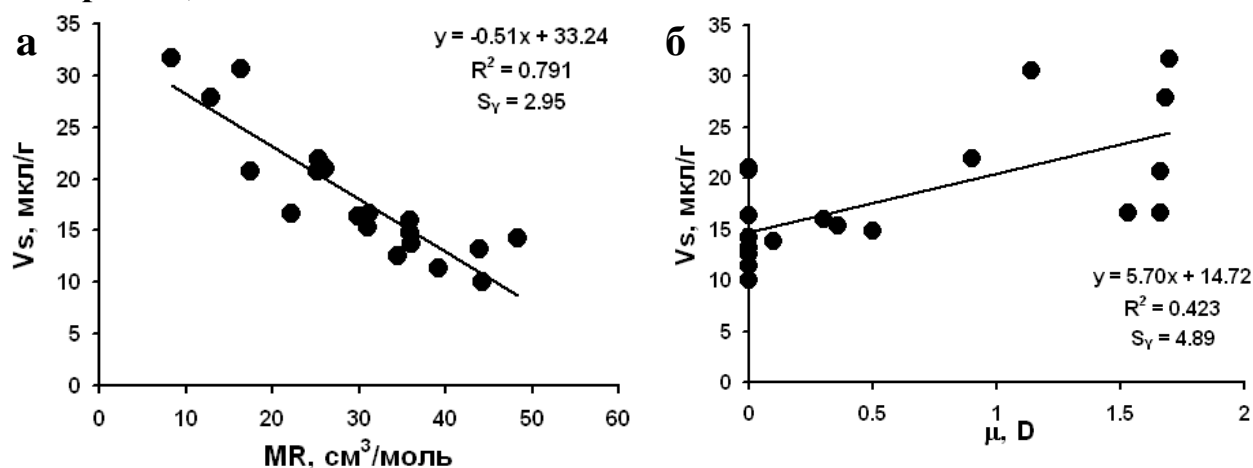


Рис.8. Сопоставление величин сорбции органических поллютантов различной химической природы на выщелоченном черноземе от их молярной рефракции (**а**) и дипольного момента (**б**).

Это указывало на важную роль стерических эффектов, затрудняющих сорбционное взаимодействие ОЗВ с почвой. От общей зависимости отклонялись только амины, ацетонитрил, диоксан и ацетон, значительно сильнее сорбировавшиеся почвами. Причина этого заключается, вероятно, в способности этих соединений к специфическим взаимодействиям (в качестве оснований) с кислотными центрами почвы.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены и количественно описаны основные факторы, определяющие сорбционное удерживание летучих органических поллютантов разной химической природы типичными почвами средней полосы России. Показано, что емкость сорбционного удерживания типичных почв в отношении

ОЗВ при низких влажностях убывает в ряду: выщелоченный чернозем > темно-серая лесная \approx серая лесная > дерново-подзолистая; при этом максимальные различия сорбционной емкости почв достигают 10 раз.

2. Сорбционная емкость почвенных компонент существенно (на один-два порядка) различается. Основной вклад в сорбционное удерживание ОЗВ в условиях низкой влажности почвы вносит ее минеральная составляющая – высокодисперсные глинистые частицы. Органические компоненты почвы существенно менее активны; сорбция ОЗВ на них уменьшается в ряду: корни растений > листья > гуминовые кислоты \approx микробная биомасса.

3. С увеличением влажности почвы ее сорбционная емкость существенно снижается - вплоть до пороговых значений влажности. Эти значения определены для всех изученных почв и характеризуют как порог адсорбционного удерживания поллютанта конкретной почвой, так и влажность, выше которой сорбция практически не препятствует протеканию биodeградации. При превышении порогов влажности величины сорбции ОЗВ минимальны и близки к их сорбции из водных растворов, а основную роль в сорбции играет почвенное органическое вещество (ПОВ).

4. Эффект влажности среды в значительной степени зависит от содержания ПОВ в почве. В почвах с высоким содержанием ПОВ ($C_{\text{орг}} > 6\%$) влажность практически не влияет на сорбционное удерживание ОЗВ, тогда как для почв с содержанием $C_{\text{орг}} < 6\%$ ее влияние существенно: при превышении пороговых значений влажности барьерные функции таких почв значительно ослаблены.

5. Изменения температур в пределах 10-35°C не оказывают влияния на степень сорбционного удерживания ОЗВ почвами.

6. На природных и модельных объектах (разных почвенных горизонтах, синтетических и природных глино-гуминовых комплексах) установлена двойственная роль органического вещества почвы в сорбции летучих ОЗВ. Показано, что ПОВ блокирует активные сорбционные центры поверхности глинистых минералов и одновременно поглощает ОЗВ путем абсорбции (распределения в фазе гумусовых веществ, микробной и растительной биомассы).

7. Показана целесообразность использования фрактального метода Пфейфера-Авнира для оценки механизма удерживания ОЗВ почвой и ее компонентами. На основе этого метода определена природа сорбционного связывания ОЗВ почвами разного типа.

8. Определяющую роль в сорбционном удерживании гидрофобных ОЗВ разной химической природы (углеводородов, их хлорпроизводных), а также алифатических спиртов почвами играет объем молекулы поллютанта, затрудняющий его сорбцию вследствие стерических препятствий. Различия в полярности ОЗВ не определяют их относительную активность в отношении изученных почв.

9. Создана автоматизированная база данных по сорбционному удерживанию летучих ОЗВ почвами (182 изотермы сорбции), и разработаны оптимизационные алгоритмы поиска величин сорбции при разных уровнях загрязнения. Установлены достоверные линейные множественные корреляции величин сорбции моноароматических углеводородов – общие для российских и зарубежных почв – от определяющих факторов: механического состава почвы, содержания в ней органического углерода и влажности среды.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Mischenko A. Sorption of hydrocarbons on organic and mineral materials / A. Mischenko, S. Neckludov, V. Breus, I. Breus // *Environmental Radioecology. and Applied Ecology*. – 2001. V. 7. – P. 32-43.
2. Мищенко А.А. Изотермы сорбции углеводородов на выщелоченном черноземе / А.А. Мищенко // *Биология – наука 21-го века: Тез. докл. 5-й Пущинской конф. мол. ученых*. – Пущино, 2001. – С. 261.
3. Бреус И.П. Сорбционная активность почв в отношении углеводородов / И.П. Бреус, А.А. Мищенко, С.А. Неклюдов, В.А. Бреус // *Устойчивость почв к естественным и антропогенным воздействиям: Тез. докл. Всеросс. конф.* – М.: Изд-во Почвенного института, 2002. – С. 188-189.
4. Мищенко А.А. Новое уравнение для описания экспериментальных изотерм сорбции углеводородов на почвах / А.А. Мищенко // *Биология – наука 21-го века: Тез. докл. 6-й конф. мол. ученых. Секция Почвоведение и биогеохимия*. – Пущино, 2002. – С. 58.
5. Мищенко А.А. Термодинамика сорбции углеводородов на биокосном и растительном материале / А.А. Мищенко // *Сб. тезисов итоговой республик. науч. конф. студентов и аспирантов им. Н.И. Лобачевского*. – Казань: Изд-во КГУ, 2002. Т. II. – С. 25.
6. Мищенко А.А. Сорбция углеводородов на почвах / А.А. Мищенко, О.П. Варламов // *Ломоносов-2002: Тез. докл. IX Междунар. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам*. – М.: Изд-во МГУ, 2002. – С. 78-79.
7. Mischenko A. The interactions of exogenous hydrophobic liquids with organic and mineral soil substances / A. Mischenko, E. Smirnova, I. Breus, S. Neckludov et al. // *Prague 2003: 6-th Internat. Symp. & Exhibition on Environmental Contamination in Central & Eastern Europe and Commonwealth of Independent States: Poster Presentation for the Student Scholarship*. – Prague, 2003. – P. 287.
8. Mischenko A. The interactions of exogenous hydrophobic liquids with organic and mineral soil substances / A. Mischenko, E. Smirnova, I. Breus, S. Neckludov et al. // *Prague 2003: 6-th Internat. Symp. & Exhibition on Environmental Contamination in Central & Eastern Europe and Commonwealth of Independent States. Proceedings of Symposium*. – Prague, 2003. – P. 456-461.

9. Бреус И.П. Сорбция углеводов на выщелоченном черноземе / И.П. Бреус, А.А. Мищенко, С.А. Неклюдов, В.А. Бреус и др. // Почвоведение. – 2003. №3. – С. 317-327.
10. Мищенко А.А. Применение модифицированного уравнения для описания изотерм сорбции углеводов на почвах, органических и минеральных сорбентах / А.А. Мищенко // Ломоносов-2003: Тез. докл. X Междунар. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – С. 90-91.
11. Мищенко А.А. Сорбционные свойства почв в отношении экзогенных углеводов / А.А. Мищенко, В.А. Бреус, И.П. Бреус // Фундаментальные физические исследования в почвоведении и мелиорации: Труды Всеросс. конф. – Москва: МГУ, 2003. – С. 83-86.
12. Мищенко А.А. Сорбционная активность почв Среднего Поволжья в отношении экзогенных углеводов / А.А. Мищенко, В.А. Бреус, С.А. Неклюдов, И.П. Бреус // Роль почвы в формировании естественных и антропогенных ландшафтов: Материалы Междунар. науч. конф. – Казань: ФЭН, 2003. – С. 178-179.
13. Мищенко А.А. Сорбция углеводов на гуминовых кислотах / А.А. Мищенко, В.А. Бреус, С.А. Неклюдов, И.П. Бреус // Гуминовые вещества в биосфере: Материалы Междунар. науч. конф. "Гуминовые вещества в биосфере". – М.: МГУ, 2003. – С. 83-84.
14. Мищенко А.А. Сорбционное взаимодействие экзогенных углеводов с компонентами почвенно-растительных систем / А.А. Мищенко, И.П. Бреус, С.А. Неклюдов, В.А. Бреус // Доклады РАСХН. – 2003. N 6, – С. 16-19.
15. Мищенко А.А. Сорбция п-ксилола на темно-серой лесной почве / А.А. Мищенко, М.Н. Назарова // Биология – наука 21-го века: Сб. тезисов 7-й Пущинской школы - конф. мол. ученых. – Пущино, 2003. – С. 416.
16. Мищенко А.А. Оценка сорбционного связывания гидрофобных жидкостей почвами методом статического хроматографического анализа равновесного пара / А.А. Мищенко, М.Н. Назарова, В.А. Бреус, С.А. Неклюдов и др. // Современные методы эколого-геохимической оценки состояния и изменений окружающей среды: Сб. материалов докл. Междунар. школы. - Новороссийск, 2003. – С. 91-92.
17. Breus V. The sorption binding of organic pollutants by soils and their constituents / V. Breus, A. Mischenko, S. Neckludov, I. Breus // EUROSOL-2004: Abstracts of the 2-nd Internat. Congress. - Freiburg, Germany, 2004. - P. 156.
18. Mischenko A. The sorption binding of liquid chlorinated hydrocarbons by soils / A. Mischenko, V. Breus, M. Nazarova, I. Breus // Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: Poster Abstracts of the 4-th Internat. conf. – California, 2004. – P. 117.
19. Бреус И.П. Сорбция жидких гидрофобных загрязнителей на почвах / И.П. Бреус, А.А. Мищенко, С.А. Неклюдов, В.А. Бреус // Современные проблемы загрязнения почв: Сб. тезисов Междунар. науч. конф. – Москва: МГУ, 2004. – С. 343-345.

20. Мищенко А.А. Исследование сорбционного связывания органических загрязнителей почвами и другими геосорбентами с помощью новой аппроксимационной модели / А.А. Мищенко, И.П. Бреус // Современные проблемы загрязнения почв: Сб. тезисов Междунар. науч. конф. – Москва: МГУ, 2004. – С. 360-362.
21. Мищенко А.А. Применение фрактального метода к изучению природы взаимодействия экзогенных органических сорбатов с почвой / А.А. Мищенко, М.Н. Назарова // Современные проблемы загрязнения почв: Сб. тезисов Междунар. науч. конф. – Москва: МГУ, 2004. – С. 362-364.
22. Шинкарев А.А. Исследование механизмов сорбционного взаимодействия жидких органических загрязнителей с почвой / А.А. Шинкарев, А.А. Мищенко // Человек и почва в XXI веке: Тез. докл. Всеросс. Конф. «VII Докучаевские молодежные чтения». – СПб.: Изд-во СпбГУ, 2004. – С. 45-46.
23. Мищенко А.А. О разработке оптимизационных алгоритмов поиска параметров изотерм сорбции органических соединений / А.А. Мищенко, К.А. Поташев // Современные глобальные и региональные изменения геосистем: Сб. материалов Всеросс. науч. конф. – Казань: КГУ, 2004. – С.189-191.
24. Мищенко А.А. Сорбционное связывание углеводородов геосорбентами / А.А. Мищенко, В.А. Бреус, С.А. Неклюдов, И.П. Бреус // Технологии нефти и газа. – 2004. №1. – С. 36-44.
25. Мищенко А.А. Парофазная сорбция летучих органических соединений почвами / А.А. Мищенко // Успехи в химии и химической технологии: Сб. научных трудов 18-й Междунар. научно-практич. симп. молодых ученых по химии и хим. технологии. - Москва, 2004. - С. 53-55.
26. Мищенко А.А. Влияние почвенных компонент на сорбционное связывание летучих органических загрязнителей / А.А. Мищенко, А.А. Шинкарев, Л.О. Карпачевский, И.П. Бреус // Современные глобальные и региональные изменения геосистем: Всеросс. науч. конф. – Казань: КГУ, 2004. – С.192-194.